

### Ref. 3

AN 1998-402835 (35) WPIX  
DNN N1998-313821 DNC C1998-121944  
TI Conductive elastic member - produced by adding organic ion  
conductive agent into thermoplastic polyurethane elastomer and  
moulding.  
DC A25 A60 A89 E34 G08 P84 S06 T04  
PA (ARII-N) ARII GOSEI KOGYOSHO YG  
CYC 1  
PI JP 10161397 A 19980619 (199835)\* 5p G03G015-02  
ADT JP 10161397 A JP 1996-329091 19961126  
PRAI JP 1996-329091 19961126  
IC ICM G03G015-02  
ICS C08L075-08; G03G015-16  
ICI C08L071:00, C08L075-08  
AB JP 10161397 A UPAB: 19980904

A conductive elastic member is prepared by adding organic ion  
conductive agent into thermoplastic polyurethane elastomer and  
molding it.

USE - The conductive elastic member is used for a charged  
roller and a transfer belt and the like used for a copy machine, a printer  
and the like.

ADVANTAGE - The conductive elastic member has less  
dispersion of electric resistance value in the member and less  
change by applied voltage, so that the member has excellent charge  
performance and transfer performance. Since the electric resistance value  
is controlled by adding amount of the organic ion conductive  
agent, the conductive elastic member which has desired electric

resistance value may be provided. Since the dispersion of the  
electric resistance value is less, it is not necessary to form a  
resistance adjusting layer and structure of the member can be simplified  
and its production cost may be reduced.  
Dwg.0/0

## Ref. 22

AN 1997-381324 [35] WPIX  
DNC C1997-122380  
TI Preparation of water type urethane compound - by radical polymerisation of urethane and unsaturated monomer using no organic solvents.  
DC A25 G02 G03  
PA (TOXW) TOYO INK MFG CO LTD  
CYC 1  
PI JP 09165425 A 19970624 (199735)\* 9p C08F299-06  
ADT JP 09165425 A JP 1995-328529 19951218  
PRAI JP 1995-328529 19951218  
IC ICM C08F299-06  
ICS C08G018-67; C09D175-14; C09J175-14  
AB JP 09165425 A UPAB: 19970828  
Preparation of a water type urethane compound prepared by radical polymerisation urethane and an unsaturated monomer comprises, using **no organic solvents**, (a) reacting polyols and organic isocyanates in an unsaturated monomer containing at least one OH group and one unsaturated group in a molecule to obtain a urethane prepolymer (containing end-isocyanate groups and having a molecular weight of up to 20000) solution (A) in unsaturated monomer; (b) dispersing (A) in water to obtain (B) an **aqueous dispersion of urethane prepolymer** in unsaturated monomer; (c) chain-extending (B) to obtain an aqueous dispersion (C) of polyurethane in unsaturated monomer; and (d) polymerising (c).  
ADVANTAGE - The preparation uses no organic solvents.  
Dwg.0/0

L7 ANSWER 1 OF 1 WPIX COPYRIGHT 2001 DERWENT INFORMATION LTD  
AN 1975-18140W [11] WPIX Full-text  
TI Polyurethane wire coating materials - organic polyisocyanate is treated with  
2,2-bis(hydroxymethyl) propionic acid.  
DC A25 A82 A85 G02  
PA (NITL) NITTO ELECTRIC IND CO  
CYC 1  
PI JP--49047427 A 19740508 (197511)\* <--  
JP--76018255 B 19760608 (197627)  
PRAI 1972JP-0083926 19720822  
IC C08G-018-12; C08L-075-04; C09D-003-72; C09D-005-40; C25D-013-06  
AB JP 49047427 A UPAB: 19930831 An organic polyisocyanate is treated with  
(HOCH2)2CRCO2H (R=H or 1-8C alkyl) and polyols, and the polyurethane polyol is  
treated with partially blocked polyisocyanate to give apolyurethane having blocked  
isocyanate, OH, and CO2H groups; the polyurethane is dispersed in water with basic  
cpds. with or without an emulsifier to give an electrophoretic coating material.  
The stable emulsion is used as a wire coating material.  
FS CPI  
FA AB  
MC CPI: A05-G01E1; A07-B; A11-B05A; A12-E02; G02-A05



## 特 許 願

昭和47年8月22日

特許庁長官 殿

### 1. 発明の名称

電着塗膜用ポリウレタン水性分散物

### 2. 発明者

居 所 大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号  
日東電気工業株式会社内  
氏 名 佐 藤 隆 志 (ほか1名)

### 3. 特許出願人

郵便番号 590-0000  
居 所 大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号  
名 称 (396) 日東電気工業株式会社  
代 表 者 菅 川 利 男

### 4. 添付書類の目録

(1) 明 細 書	1 通
(2) 図 面	1 通
(3) 願 書 副 本	1 通

## 明 細 書

### 1. 発明の名称

電着塗膜用ポリウレタン水性分散物

### 2. 特許請求の範囲

有機ポリイソシアナートに一般式  $\text{H}_2\text{N}-\text{C}(\text{R})=\text{N}-\text{OH}$  (R: 水素または  $\text{C}_{1}\sim\text{C}_{10}$  級の炭素原子を有するアルキル基) で示されるカルボキシル基含有ゾオールおよび有機多価アルコールをモル数過剰で反応させて得られる末端水酸基含有ポリウレタンポリオールに部分ブロック化有機ポリイソシアナートを反応させて分子中にブロック化イソシアナート基、水酸基およびカルボキシル基を有するポリウレタン樹脂を合成し、これを塩基性化合物とともに、場合により乳化剤を併用して水中に分散させてなる電着塗膜用ポリウレタン水性分散物。

### 3. 発明の詳細な説明

本発明はポリウレタン水性分散物に関するものであり、更に詳しくは電着塗膜により導体上に塗膜焼付けることにより優れた電気絶縁性を

## ① 日本国特許庁

## 公開特許公報

①特開昭 49 - 47427

④公開日 昭49.(1974) 5. 8

②特願昭 47 83926

②出願日 昭47.(1972) 8. 22

審査請求 有 (全8頁)

庁内整理番号

⑤日本分類

2102 48	24 F0
7144 48	24 C012
6901 48	24 E1
7337 42	60 B3
6948 45	25 D12
6474 45	26 G1
6474 45	26 G111
6474 45	26 G111.3
6474 45	26 G011

有するポリウレタン皮膜を提供するポリウレタン水性分散物に関するものである。

従来、電気絶縁塗料とりわけ電線塗料は、有機溶剤たとえばクレゾール、キシロール、ナフサなどに溶解したいわゆる溶剤型塗料が殆んどを占めており、ポリウレタン電線塗料においても殆んどすべてこの有機溶剤型塗料が使用されているのが現状である。こゝで使用されている有機溶剤は一般に有毒なものが多く、臭気もはなはだしく、これらを取り扱う作業環境には細心の注意を払わないと人体に害を及ぼす恐れがあり、またこれらの溶剤は一般に引火性であるため火災の危険を有するものである。また銅線の如き導体に焼付けて電線を製造する際にはこれらの溶剤が飛散して大気を汚染し、再燃燃させた場合でも空気中への有毒ガスの飛散は免れ得なかつた。

また有機溶剤型塗料から電線を製造する場合ダイスと称する塗布装置を使用し、通常6~7回銅線を通過させて漸次皮膜厚を増大させる方

法がとられているが、この方法は複雑なダイス操作を必要とし、熟練した技術者が作業しても仕上げる電線は偶肉やピンホールの点で未だ充分満足なものとは言えない。

更に従来のポリウレタン塗料は例えばポリエステルポリオールとデメジュール AP (西独バイエル社商品名) の様なブロック化ポリイソシアナートの 2 成分を有機溶剤に溶解したものであつて、高温で焼付ける際にブロック化イソシアナートのブロック体であるフェノール類が遊離してイソシアナート基と水酸基との間でウレタン結合を生成するもので焼付時の反応が複雑で皮膚の特性にバラツキが多く、一定特性のものが得られ難い欠点を有する。

更にポリウレタン電線はハンダ付け時に手作業で皮膚を剥離する工程を必要とせず、ハンダ浴に浸漬して皮膚を分解させ、直ちにハンダ付け出来るという特徴を有するため通信機、コンピュータ関係に多く使用されているのであるがポリエステルポリオールを使用したポリウレタ

ン結合で結ばれているため低温ロウ溶性に著しく優れているものである。

本発明は有機ポリイソシアナートに、一般式 
$$\begin{array}{c} \text{R} \\ | \\ \text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH} \\ | \\ \text{COOH} \end{array}$$
 (R: 水素または  $\text{C}_1 \sim \text{C}_8$  個までの炭素原子を有するアルキル基) で示されるカルボキシル基含有ジオールおよび有機多価アルコールをモル数過剰で反応させて得られる水酸基含有ポリウレタンポリオールに一部分を公知の方法でブロック化した有機トリイソシアナート (以下部分ブロック化有機トリイソシアナートと称す) を反応させてポリウレタン樹脂溶液とし、これを通常の乳化分散装置、例えばホモキサー、コロイドミル、ホモゲナイザー等により分子中のカルボキシル基と塩を形成しうる塩基性化合物と共に水中に乳化分散させたポリウレタン水性分散物に関するものである。

こゝに得られるポリウレタン水性分散物は特に電気泳動塗法により導体に被覆した後、乾燥焼付けることにより、ブロック化合物が解離し、

ン電線ではこの点においても未だ充分満足出来るものではなく、低温ロウ溶性のよいウレタン電線の出現が待たれているのが現状である。

本発明は以上の欠点を改善すべく鋭意研究の結果、従来のポリウレタン塗料とは全く異なる新規なポリウレタン水性分散物の開発に成功したものである。この水性分散物は水媒体であるから無毒無臭であり、焼付時には有毒なガスを発生することもなく、唯一回の電着により充分な皮膜厚が得られる利点を有するとともに、得られたポリウレタン皮膜はピンホールがなく均一性に優れたものである。また非常に低電圧で短時間に所望の厚みの皮膜が得られるため作業スピードも著るしく肉上し、皮膜厚みも電圧等の電気的な管理で容易に調整しうる利点を有する。

更に本発明ではポリオール成分として従来の様なポリエステルポリオールを使用せずに分子の側鎖にカルボキシル基を有するポリウレタンポリオールを使用しており、分子全体がウレタ

遊離したイソシアナート基が残存する水酸基と分子内又は分子間で架橋し、特性の優れたポリウレタン絶縁皮膜を形成する。

本発明において使用される一般式 
$$\begin{array}{c} \text{R} \\ | \\ \text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH} \\ | \\ \text{COOH} \end{array}$$
 (R: 水素または  $\text{C}_1 \sim \text{C}_8$  個までの炭素原子を有するアルキル基) で示される有用な化合物としては 2,2-(ジヒドロキシメチル)-アプロピオン酸、2,2-(ジヒドロキシメチル)-酢酸、2,2-(ジヒドロキシメチル)-酪酸等の R が水素または  $\text{C}_1 \sim \text{C}_8$  までの脂肪族同族体から遊ばれた化合物である。これらは単独または併用して使用できる。

これらのカルボキシル基含有ジオールと併用する有機多価アルコールとしてはジオール、トリオール、テトラオール又はこれらの混合物 (これらは脂肪族、脂環族、芳香族又は場合によりイミド環、オキサジアゾール環等の複素環を含有しているものであつても差支えない) でその代表的なものとしてはジオールとしてエチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレ

グリコール、トリエチレングリコール、ネオペンチルグリコール、1,4-ブタンジオール、1,6-ヘキサジオール、2,2-(4-ヒドロキシクロヘキシル)-プロパン、ジベンジルアルコール、イミドジグリコール等およびこれらの混合物、トリオールとしてグリセリン、トリメチロールプロパン、トリス-(2-ヒドロキシエチル)イソシアヌレート等およびこれらの混合物、テトラオールとしてペンタエリスリトール等である。

カルボキシル基含有ジオールと有機多価アルコールとの使用割合は最終的に得られるポリウレタン樹脂に塩基性化合物を添加しても水溶性としない範囲であることが好ましく、通常カルボキシル基含有ジオールと有機多価アルコールの合計モル数の80モル%以下の範囲でカルボキシル基含有ジオールを加える。好ましくは80~0.5モル%の範囲である。

80モル%以上の添加は塩基性化合物の添加後、ポリウレタン樹脂が水溶性となり本発明の目的

使用する有機溶剤に対する溶解性が悪く取り扱にくい欠点を有する。

この末端水酸基含有ポリウレタンポリオールの合成はカルボキシル基含有ジオールと多価アルコールと有機ポリイソシアナートを水酸基が過剰になりしかも分子量が上記範囲内に入る様に各成分の割合を選択し無溶剤または所望により不活性溶剤好ましくはケトン系(メチルエチルケトン等)、エステル系(酢酸エチル等)などの溶剤中で反応させる。

無溶剤で反応させる場合には50℃~120℃の範囲が好ましく、120℃以上ではイソシアナート基がカルボキシル基と反応し、炭酸ガスを放出してアミド結合を生成するのでゲル化現象を生じやすい。

これらは次の部分ブロック化有機トリイソシアナートとの反応に使用する場合は有機溶剤に溶解して使用する。

これらの溶剤としては上記のケトン系又はエステル系の溶剤が好ましい。

である分岐物を形成しないので好ましくない。

これらのカルボキシル基含有ジオールおよび有機多価アルコールと反応させる有機ポリイソシアナートとしては有機ジイソシアナート、有機トリイソシアナートが使用されうるが特に有機ジイソシアナートが有効である。これらの例としてはトリレンジイソシアナート、1,6-ヘキサジイソシアナート、ナフチレンジイソシアナート、リジンジイソシアナート、ジフェニルメタンジイソシアナート、ジフェニルエーテルジイソシアナート等およびこれらの混合物である。カルボキシル基含有ジオールと多価アルコールに反応させる上記有機イソシアナートの量は、これらの反応により得られる末端水酸基含有ポリウレタンポリオールの分子量が250~25,000好ましくは500~5,000の範囲となる様に添加割合を定めればよい。末端水酸基含有ポリウレタンポリオールの分子量が250未満では最終的に得られる皮膜は可撓性において著しく劣り、また25,000以上の高分子量の場合は次の反応で

こゝに得られた末端水酸基含有ポリウレタンポリオールに反応させる部分ブロック化有機トリイソシアナートとして有用なものはトリメチロールエタン、トリメチロールプロパンなどのトリメチロールアルカンおよびトリメチロールアルカンにプロピレンオキサ이드を付加した3官能ポリエーテルポリオール、グリセリンにプロピレンオキサイドを付加した3官能ポリエーテルポリオール、1,2,6-ヘキサントリオール、グリセリンなどのポリオールに有機ジイソシアナートを付加させたものに更にこの付加した後の3個のイソシアナート基の1~2個を公知の方法でブロック化したものである。

このブロック化物としてはフェノール系化合物例えばフェノール、クレゾール、キレノールなどが好ましい。3個のイソシアナート基をすべてブロック化してしまうと次の反応工程に使用出来ないで少なくとも1個のイソシアナート基は遊離の状態であることが必要である。

このようにして得た部分ブロック化有機トリイ

ソシアネートと末端水酸基含有ポリウレタンポリオールとの反応は該ポリウレタンポリオールの水酸基と、部分ブロック化有機トリイソシアネートの遊離イソシアネート基およびブロック化イソシアネート基の和とがほぼ等量となるように配合し水酸基と遊離イソシアネート基を反応させてポリウレタン樹脂溶液とする。

もつともこの反応の際にはブロック化イソシアネート基は解離せずそのまま残り、後の焼付時に残存水酸基と反応して特性のすぐれたウレタン皮膜を提供する。

なお部分ブロック化有機トリイソシアネートと末端水酸基含有ポリウレタンポリオールとの反応は通常上記イソシアネート中へ末端水酸基含有ポリウレタンポリオールの溶液を滴下する方法により行なう。両成分の粘性が高い場合は比較的沸点溶剤例へばエステル系、ケトン系などの溶剤で希釈して反応させる。最もこれらの有機溶剤は両成分と不活性なものを使用する。反応温度は通常 180℃ 以下、好ましくは 50～110

℃の範囲で行なうのがよい。180℃以上ではブロック化物が解離し、ゲル化現象を生じやすい。また本発明においては上記した部分ブロック化有機トリイソシアネートの代りに一部分を公知の方法でブロック化した有機テトライソシアネートも使用可能である。

しかしこの場合には上記部分ブロック化有機トリイソシアネートの 25 モル% の範囲内で置きかえて使用することが好ましい。

25 モル% 以上の置きかえは最終的に得られるポリウレタン皮膜の特性を悪くする。

ここに得られたポリウレタン樹脂溶液は従来のポリウレタン塗料のようにポリオール成分と AP ステープルのごときイソシアネートブロック体との混合物ではなく、すでに重合した 1 分子のポリウレタン分子中に水酸基およびブロック化イソシアネート基を含有するものである。従って焼付時の反応も従来の如く複雑ではなく、ブロック化物の飛散も僅かであり、焼付反応も比較のおだやかに進行する利点を有する。

かくして得られたポリウレタン樹脂溶液はつづいて乳化分散装置により、水および塩基性化合物とともに分散粒子に変換する。この際必要により乳化剤、特にアニオン系又は非イオン系界面活性剤の使用は有効である。この乳化の際に添加する塩基性化合物としては塩基系化合物が好ましい。その代表例としては、アンモニア、アンモニア水、トリエチルアミンなどのトリアルキルアミン、N-ジメチルエタノールアミンなどのN-ジアルキルエタノールアミン、N-メチルジエタノールアミン、N-(ローブチル)ジエタノールアミンなどのN-アルキルジエタノールアミン、トリエタノールアミン等およびこれらの混合物である。

また、場合によりモノエタノールアミンなどの 1 級アミン、ジエタノールアミンなどの 2 級アミンも有効である。

これらの塩基性化合物の添加量はウレタン樹脂中のカルボキシル基を塩に交換させるに必要な量以下であればよく 10 当量% 程度でもよい。

必要以上の塩基の添加は電位に悪影響をおよぼす。好ましくはウレタン樹脂溶液の酸価を測定してカルボキシル基の量を求め、これに相当する略等量の塩基を水中又はポリマー溶液中に添加し乳化分散させる。

乳化装置としては公知のホモミキサー、コロイドミル、ホモゲナイザー等の装置が有効である。この様にして生成した水性分散物は通常溶剤を含有しているのでこのままでは放置安定性も悪く、導体に電気泳動により付着させて焼付けた時に発泡など外観上好ましくない結果を生ずるので、分散物中の溶剤を除去する必要がある。これには例へば真空中に噴霧して脱溶剤を行なう方法(真空噴霧法)又は細孔のノズルから分散物を噴霧して熱により溶剤を揮散させる方法(スプレードライ法)などが有効である。

分散粒子中の溶剤量は、特に低沸点溶剤の場合は発泡現象が激しいのでガスクロマトグラフによる測定の結果好ましくは 30% 重量以下にする必要があることが確認された。

この様に低沸点溶剤を分散粒子中に含有させることは好ましくないが、クレゾール等の高沸点溶剤を一部含有させることは皮膜形成性を向上させることがあるので、これらを少量添加することは好ましい場合がある。

かくして得られた分散粒子の安定性は乳化剤を用いなくとも充分安定であるが、場合によっては界面活性剤、特にアニオン性あるいは非イオン性界面活性剤の添加は分散粒子の安定性を向上させる上に効果がある。

また場合によっては顔料や染料の添加も可能である。

脱溶剤後の分散物の粘度は数センチポイズのオーダーであつて不揮発分は  $105 \pm 2^\circ\text{C}$  の熱風乾燥機中、2時間後の乾燥後の値で 5 ~ 50 % (重量) の範囲であるのが好ましく、この不揮発分は水の添加により自由に変えることが可能である。

かくして得られたポリウレタン水性分散物中には数少の分散粒子を含み、これらは分子中のカ

明の主旨を逸脱しない限り、実施例に限定するものではない。

なお以下に % と表示あるものはすべて重量 % を意味するものである。

(部分ブロック化有機トリイソシアネートの合成)

例 1 トリレンジイソシアネート (2.4-/2.6- = 80/20 混合物) 522 g (3.0 モル) を  $180^\circ\text{C}$  に加熱する。これを攪拌しながらトリメチロールプロパン 134 g (1.0 モル) を  $\alpha$ -クレゾール 108 g (1.0 モル) に溶かして滴下ロートより滴下した。5 時間この温度で反応させた後温度を降下させ  $70^\circ\text{C}$  で酢酸エチルを加えて 75 % 溶液とした。元素分析の結果、このものの主成分は下記 (I) の構造式であることが判明した。

例 2 トリレンジイソシアネート (2.4-/2.6- = 80/20 混合物) 522 g (3.0 モル) を  $180^\circ\text{C}$  に加熱する。これを攪拌しながらトリメチロールプロパン 134 g (1.0 モル) を  $\alpha$ -クレゾール 216 g (2.0 モル) に溶かして滴下ロートより

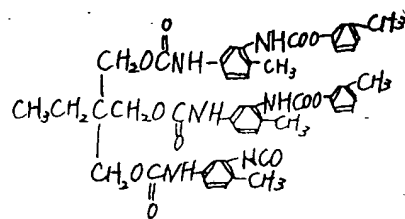
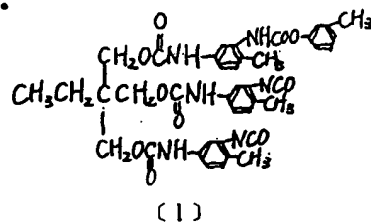
ルポキシール基と塩基性化合物が水中で塩を形成し安定化している。この様な水性分散物に電界をかけるとポリマー粒子が陽極へ、塩基性化合物のイオンが陰極へ移動し、陽極では水の電気分解で生じた水素イオンとポリマー粒子が結合して放電し、陽極の導体に付着する。

この様な付着粒子を焼付けることにより、ブロック体が解離し、遊離したイソシアネート基と残存する水酸基とが分子内又は分子間で架橋しウレタン結合を生成し、特性の優れた皮膜を導体上に形成する。

この様なポリウレタン水性分散物は導体、例えば銅、鉄、アルミ、錫、亜鉛およびこれらの合金に電気泳動電着塗装により塗布され、均一な皮膜を提供する。これらの用途としては電線塗料などの電気絶縁材料、電気製品の塗装、自動車や車両など輸送機の塗装、アルミサッシ、トタンなど住宅関連材料等の塗装に用いて効果を発揮する。

以下実施例において本発明を説明するが本発

明した。5 時間この温度で反応させた後温度を降下させ  $70^\circ\text{C}$  で酢酸エチルを加えて重量で 75 % 溶液とした。元素分析の結果、このものの主成分は下記 (I) の構造式であることが判明した。



#### 実施例 1

冷却器、温度計、攪拌装置、滴下ロートを付した 500 ml 4 口フラスコにジメチロールプロピオン酸 (2.2-(ジヒドロキレメチル)-プロ



ビオン酸) 13.4 g (0.1 モル) 1.6-ヘキサ  
ンジオール 106.2 g (0.9 モル) グリセリン  
46.0 g (0.5 モル) を加え 70℃ に加熱攪拌し  
た。ついで滴下ロートよりトリレンジイソシア  
ナート (2.4- / 2.6 = 80/20 混合物) 174 g  
(1.0 モル) を少量ずつ滴下した。発熱反応を  
併なうので 100℃ に冷却しながら、この温度で  
3 時間反応させた。かくして得られた末端水酸  
基含有ポリウレタンポリオールはもろい樹脂で  
酸価 19、水酸基価 270 であった。これにメチル  
エチルケトンを加えて 50 倍溶液とした。ついで  
例 1 のトリイソシアナート溶液 100 g をメチル  
エチルケトン 50 g にとかした溶液中へ上記  
ポリウレタンポリオールのメチルエチルケトン  
溶液 122 g を滴下ロートより加え、70℃ で 5  
時間加熱攪拌した。得られたポリウレタン樹脂  
の酸価は 8.5 であった。  
このポリウレタン樹脂溶液をトリエチルアミン  
2.0 g を含む蒸留水 1 l 中に入れホモキサー  
で 9000 rpm の回転速度で 5 分間乳化を行なっ

た。このものをメチルエチルケトンを加えて  
50 倍溶液とした。  
ついで例 2 のトリイソシアナート溶液 100 g を  
メチルエチルケトン 50 g に希釈した溶液中へ  
上記ポリウレタンポリオールのメチルエチルケ  
トン溶液 116 g を滴下ロートより加え、70℃  
で 5 時間加熱攪拌した。得られたポリウレタン  
樹脂の酸価は 6.2 であった。  
このポリウレタン溶液を N-メチルジエタノ  
ールアミン 1.7 g を含む蒸留水 1 l 中に加え、ホ  
モキサーで 9000 rpm の回転速度で 5 分間乳  
化を行なったところ乳白色の分散物が得られた。  
この分散物を実施例 1 と同様の方法で脱溶剤を  
行なったところ、脱溶剤前の不揮発分 10.6 倍  
から脱溶剤により 14.6 倍となった。この様に  
して得られた分散物は室温で 2 週間放置後も殆  
んど沈降することなく初期の状態を保持した。

#### 実施例 3

冷却器、温度計、攪拌装置、滴下ロートを付  
した 500 ml 4 口フラスコにジメチロールプロピ

たところ乳白色の分散物が得られた。この分散  
物を微細孔より 50 mm Hg の真空中に噴霧しメチ  
ルエチルケトンおよび酢酸エチルを揮発させた。  
脱溶剤前の分散液の不揮発分は  $105 \pm 2^\circ\text{C}$  の熱  
風乾燥機中、2 時間乾燥させたものについて  
11.2 倍であったが脱溶剤により 15.5 倍となっ  
た。この様にして得られた分散物は室温で 2 週  
間放置後も殆んど沈降することなく初期の状態  
を保持した。

#### 実施例 2

冷却器、温度計、攪拌装置、を付した 500 ml  
4 口フラスコにジメチロールプロピオン酸 13.4  
g (0.1 モル) ヘキサン-1.6-ジオール 106.2  
g (0.9 モル) グリセリン 55.2 g (0.6 モル)  
を加え 70℃ に加熱攪拌した。  
ついでジフェニルメタン-4,4'-ジイソシアナ  
ート 250 g (1.0 モル) を少量ずつ添加した。  
100℃ に温度を保持しながら 2 時間反応させた。  
かくして得られた末端水酸基含有ポリウレタン  
ポリオールの酸価は 14.2 水酸基価は 250 であっ

オン酸 13.4 g (0.1 モル) ヘキサン-1.6-  
ジオール 141.6 g (1.2 モル) トリメチロール  
プロパン 107.2 g (0.8 モル) を加え 70℃ に  
加熱攪拌した。

ついで滴下ロートよりトリレンジイソシアナ  
ート (2.4- / 2.6 = 80 / 20 混合物) 174 g  
(1.0 モル) を少量ずつ滴下した。100℃ に温  
度を保持しながら 8 時間加熱攪拌した。かくし  
て得られた末端水酸基含有ポリウレタンポリオ  
ールの酸価は 14、水酸基価は 390 であった。  
これにメチルエチルケトンを加えて 50 倍溶液  
とした。ついで例 1 のトリイソシアナート溶液  
100 g をメチルエチルケトン 50 g にとかした  
溶液中へ上記ポリウレタンポリオールのメチル  
エチルケトン溶液 84 g を滴下ロートより加え  
70℃ で 5 時間反応させた。得られたポリウレ  
タン樹脂の酸価は 5.1 であった。

このポリウレタン溶液をトリエタノールアミン  
1.6 g を含む蒸留水 1 l 中に入れ、ホモキサー  
で 9000 rpm の回転速度で 5 分間乳化を行な

ったところ乳白色の分散物が得られた。この分散物を実施例 1 と同様の方法で脱溶剤を行なったところ、脱溶剤前の不揮発分 12.1% から 15.8% となった。この様にして得られた分散物は室温で 2 週間放置後も殆んど沈降することなく初期の状態を保持した。

#### 実施例 4

冷却器、温度計、攪拌装置、滴下ロートを付した 500 ml フラスコにジメチロールプロピオン酸 13.4 g (0.1 モル) ヘキサソール 1.6 g ジオール 94.4 g (0.8 モル) エチレングリコール 24.8 g (0.4 モル) トリメチロールプロパン 53.6 g (0.4 モル) グリセリン 18.4 g (0.2 モル) を加え、この混合物を 70℃ に加熱攪拌した。

ついで滴下ロートよりトリレンジイソシアナート (2.4 - / 2.6 = 80/20 混合物) 174 g (1.0 モル) を少量ずつ滴下した。100℃ に温度を保持しながら 4 時間反応させた。かくして得られたポリウレタンポリオールの酸価は 16、

中を通過させ電気泳動試験を行なった。陰極の長さは 20 cm 印加電圧は 30 V であった。この試験された鋼線をつづいて焼付温度 350℃ の炉長 2.5 m の模型電線焼付炉内を 25 m/min の速度で 1 回通過させた。この様にして得られたポリウレタン電線の特性を第 1 表に示した。

比較例として従来の溶剤型のポリウレタン塗料を 0.5 mm の鋼線にダイスを用いて塗布し、焼付温度平均 350℃ の炉長 2.5 m の焼付炉内を 25 m/min の速度で 6 回塗布焼付けして得た電線の特性を比較のため記載した。なお従来のポリウレタン塗料としてはブロック化ポリイソシアナート (西独バイエル社商品名デモジューン A P) 350 g を工業用クレゾール 350 g に溶解し、これにアジピン酸 0.7 モル、無水フタル酸 0.3 モルおよびグリセリン 1.3 モルから合成したポリエステルポリオール (OH 価 320) 175 g を攪拌しながら添加し、70℃ で 2 時間加熱攪拌した後工業用クレゾール/ナフタ=1/1 の割合の溶剤で希釈した固形分 45% (重量)

水酸基価は 370 であった。このものにメチルエチルケトンを加えて 50% 溶液とした。ついで例 2 のトリレンジイソシアナート溶液 100 g をメチルエチルケトン 50 g に希釈した溶液中へ上記ポリウレタンポリオールのメチルエチルケトン溶液 78 g を加え、70℃ で 5 時間加熱攪拌した。得られたポリウレタン樹脂の酸価は 5.5 であった。このポリウレタン溶液を N-tert-ブチルジエタノールアミン 1.8 g を含む蒸留水 1 ml 中に加えホモミキサーで 9000 rpm の回転速度で 5 分間乳化させたところ、乳白色の分散物が得られた。この分散物を実施例 1 と同様の方法で脱溶剤を行なったところ、脱溶剤前の不揮発分 12.7% から脱溶剤により 14.9% となった。この様にして得られた分散物は室温で 2 週間放置後も殆んど沈降することなく初期の状態を保持した。

上記実施例 1 ~ 4 で得られた分散物の各々につき、陰極の鋼管を入れた電着浴内に分散物を入れ、ギヤーポンプで分散物を循環させながら電圧印加して正に帯電した 0.5 mm の鋼線をこの

の塗料を用いた。

第 1 表 ポリウレタン電着線の特性

実施例	1	2	3	4	比較例
導体径 (mm)	0.500	0.500	0.500	0.500	0.500
仕上外径 (mm)	0.536	0.534	0.536	0.534	0.536
皮膜厚 (mm)	0.018	0.017	0.018	0.017	0.018
可撓性 (自己径)	良	良	良	良	良
偏肉比	1.21	1.23	1.20	1.21	1.42
熱軟化温度 (℃)	242	258	240	260	265
1.2 kg 20℃ 曲					
耐摩耗性 (回)	13	17	11	15	9
400g 荷重 (n=5)					
熱劣化性 (自己径)	良	良	良	良	良
170℃×6H (n=5)					
破壊電圧 (KV)	7.8	6.9	5.7	6.2	4.7
450g 荷重 (n=5)					
耐衝撃性	2倍径良	2倍径良	2倍径良	2倍径良	3倍径良
150℃×2H (n=5)					
ロウ着性 (g/100)	1.0	1.1	0.9	1.2	2.5
86℃ハンダ溶					